

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-232311
(43)Date of publication of application : 28.09.1988

(51)Int.Cl.

H01L 21/203
H01L 21/26
// C30B 23/08
C30B 29/08
H01L 21/84

(21)Application number : 62-038614
(22)Date of filing : 20.02.1987

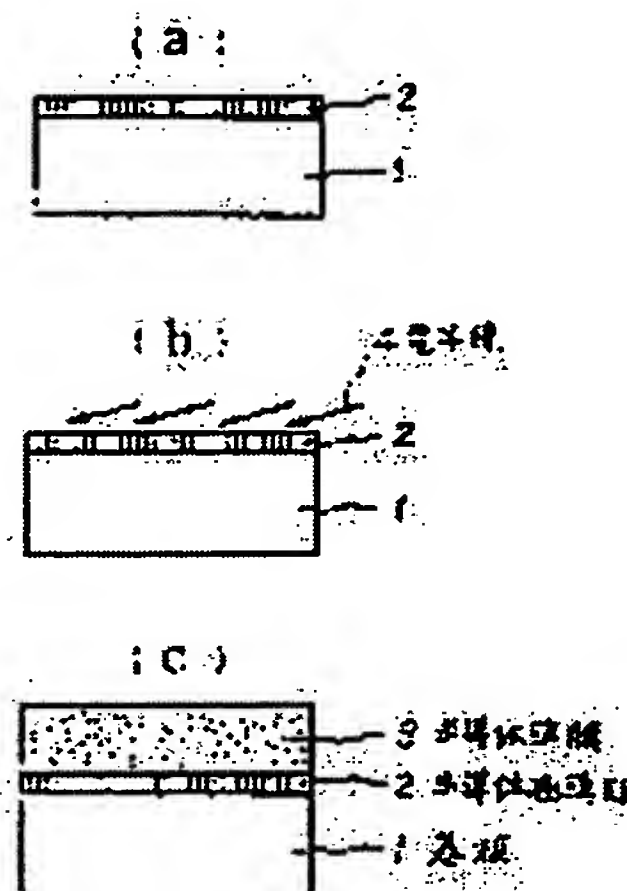
(71)Applicant : TOKYO INST OF TECHNOL
(72)Inventor : FURUKAWA SEIJIROU
ISHIHARA HIROSHI
KANAMARU MASATAKE

(54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve surface flatness and crystallinity in a semiconductor film, by radiating electron beams on a surface of an insulating metal fluoride single-crystal substrate and piling a semiconductor very thin film on the surface of the substrate and further performing single-crystal growth of a semiconductor thin film thereon.

CONSTITUTION: A semiconductor very thin film 2 of 10 nm or less in thickness, preferably, of 0.2W10 nm is piled on a surface of an insulating metal fluoride single-crystal substrate 1, and next electron beams 4, which have energy enough to pass through this very thin film 2 and to reach the substrate 1, are radiated at an arbitrary incident angle from a surface side of the substrate 1 on which the very thin film 2 is piled. This radiation of the electron beams 4 is performed in the range of 100 V to 50 kV in a normal electron beam acceleration voltage and $5 \times 10^{-5} \text{W} 5 \times 10^{-3} \text{C/cm}^3$ in the quantity of radiation. In succession, single-crystal growth of a semiconductor thin film 3 is performed on this semiconductor very thin film 2. Hence, a single crystal semiconductor thin film which is flat in its surface and excellent in crystallinity can be formed on an insulating metal fluoride material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-232311

⑫ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開	昭和63年(1988)9月28日
H 01 L 21/203		7630-5F		
21/26				
// C 30 B 23/08		M-8518-4G		
29/08		8518-4G		
H 01 L 21/84		7739-5F	審査請求 有	発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 半導体薄膜の製造方法

⑮ 特 願 昭62-38614

⑯ 出 願 昭62(1987)2月20日

特許法第30条第1項適用 昭和61年8月20日 応用物理学会主催による第18回(第6回国際)固体素子材料コンファレンスのExtended Abstractsに於いて発表

⑰ 発 明 者 古 川 静 二 郎 神奈川県横浜市緑区長津田4259番地 東京工業大学総合理工学研究科内

⑱ 発 明 者 石 原 宏 神奈川県横浜市緑区長津田4259番地 東京工業大学総合理工学研究科内

⑲ 発 明 者 金 丸 正 剛 神奈川県横浜市緑区長津田4259番地 東京工業大学総合理工学研究科内

⑳ 出 願 人 東京工業大学長 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 半導体薄膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 絶縁性金属弗化物単結晶の薄膜、あるいは基板(1)の表面に厚さ10nm以下の半導体極薄膜(2)を被着する第1工程と、

半導体極薄膜(2)を被着した後、半導体極薄膜(2)を通過して上記弗化物の薄膜あるいは基板(1)に到達するエネルギー及び入射角で表面側から電子線(4)を照射する第2工程と、

上記半導体極薄膜(2)上に半導体薄膜(3)を単結晶成長させる第3工程とから成ることを特徴とする半導体薄膜の製造方法。

2. 絶縁性金属弗化物単結晶の薄膜、あるいは基板(1)の表面に電子線を照射する第1工程と、

次いで上記薄膜あるいは基板(1)の表面に厚さ10nm以下の半導体極薄膜(2)を

被着する第2工程と、

上記半導体極薄膜(2)上に半導体薄膜(3)を単結晶成長させる第3工程

とから成ることを特徴とする半導体薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、絶縁性金属弗化物の薄膜あるいは基板上に半導体単結晶薄膜を製造する方法に関するものである。

(従来の技術)

一般に、電子素子の高速化、高密度化のために、絶縁物上に単結晶半導体薄膜を形成することが望まれている。その形成手段の一つに、良好な単結晶が得られ、結晶型や格子定数が代表的半導体と類似しているアルカリ土類金属弗化物、あるいはランタン族金属弗化物を絶縁物として用い、この上に半導体単結晶薄膜を分子線エピタキシー法などによりエピタキシャル成長させる方法がある。しかし、これらの金属弗化物上に半導体薄膜を直

接高温で被着すると、成長初期に半導体が島状に堆積し、膜厚を厚くしても表面が平坦化されず結晶性も悪いという問題がある。

この問題を解決するために、従来、絶縁性金属弗化物単結晶の薄膜あるいは基板の表面に厚さ 10 nm 以下の半導体極薄膜を被着し、次いでこの半導体極薄膜上に半導体薄膜を単結晶成長させる方法が提案されてきた。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながらかかる方法では半導体の種類が、ゲルマニウム、ひ化ガリウムなどの場合には有効性に問題があった。

そこで本発明はアルカリ土類金属弗化物あるいはランタン族金属弗化物上に半導体薄膜を単結晶成長させる場合に、島状成長が起こり、膜厚を厚くしても半導体薄膜の表面平坦性や結晶性が改善されないという問題点を解決することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

上記目的を満足する本発明の第 1 の発明は、絶

させる第 3 工程

とから成ることを特徴とする半導体薄膜の製造方法に関するものである。

ここで絶縁性金属弗化物単結晶の薄膜とは、他の半導体材料より成る基板上に被着した薄膜を意味し、絶縁性金属弗化物単結晶の基板とは基板全体が該弗化物単結晶より成ることを意味するものとする。

本発明において用いられる絶縁性金属弗化物としては、弗化マグネシウム、弗化カルシウム、弗化ストロンチウム、弗化バリウムの如きアルカリ土類金属弗化物および弗化ツリウム、弗化ホルミウム、弗化ユーロピウム、弗化ネオジウム、弗化プラセオジウム、弗化セリウム、弗化ランタンの如きランタン族金属弗化物がある。

本発明の第 1 の発明において、第 1 工程においては、上記弗化物単結晶の薄膜あるいは基板の表面に厚さ 10 nm 以下、好ましくは 0.2 ~ 10 nm の半導体極薄膜を被着する(即ち予備堆積する)が、被着方法としては真空蒸着、スパッタリ

縁性金属弗化物単結晶の薄膜、あるいは基板の表面に厚さ 10 nm 以下の半導体極薄膜を被着する第 1 工程と、

半導体極薄膜を被着した後、半導体極薄膜を通過して上記弗化物の薄膜あるいは基板に到達するエネルギー及び入射角で試料表面側から電子線を照射する第 2 工程と、

上記半導体極薄膜上に半導体薄膜を単結晶成長させる第 3 工程

とから成ることを特徴とする半導体薄膜の製造方法に関するものである。

また本発明の第 2 の発明は、上記第 1 の発明の第 1 工程の前に、弗化物薄膜あるいは弗化物基板の表面に電子線を照射する工程を加え、第 2 工程を省略する方法に関するもので、絶縁性金属弗化物単結晶の薄膜あるいは基板の表面に電子線を照射する第 1 工程と、

次いで上記薄膜あるいは基板の表面に厚さ 10 nm 以下の半導体極薄膜を被着する第 2 工程と、

上記半導体極薄膜上に半導体薄膜を単結晶成長

ング法等が用いられる。

上記第 1 工程において半導体極薄膜を被着した後、第 2 工程においてこの極薄膜を通過して上記弗化物の薄膜あるいは基板に到達するエネルギーをもつ電子線を任意の入射角で、極薄膜の被着した薄膜または基板の表面側から照射する。この際の電子線の照射は、通常電子線加速電圧 100 V ~ 50 kV で、照射量 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ の範囲で行われる。

最後に第 3 工程において半導体極薄膜上に半導体薄膜を単結晶成長させる。単結晶成長の方法としては、同一真空槽中で行う分子線エピタキシー法、固相エピタキシー法、真空蒸着法などのほか、真空槽から取出して行う気相成長法などを用いることができる。

尚半導体極薄膜および半導体薄膜は、周期律表第 IV 族元素半導体、例えばケイ素、ゲルマニウムより成る半導体、

第 III-V 族化合物半導体、例えばインジウム、ガリウム、アルミニウムと、リン、ヒ素、アンチ

モンの化合物半導体、

第Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体、例えば、亜鉛、カドミウムと、イオウ、セレン、テルルより成る化合物半導体、

第Ⅳ-Ⅵ族化合物半導体、例えば錫、鉛と、イオウ、セレン、テルルより成る化合物半導体、から形成することができる。

尚第2の発明において半導体の極薄膜を被着する方法、電子線の照射条件等は第1の発明と実質的に同じである。

(実施例)

次に図面を参照して実施例により本発明を説明する。

実施例 1

(A) 第1図(a)に示すように、厚さ0.6 mmのケイ素(Si)基板上に弗化カルシウム(CaF₂)から成る絶縁性金属弗化物単結晶薄膜をエピタキシャル成長させた基板1を、真空中で室温に保ち、上記薄膜上に真空蒸着法により厚さ4 nmのゲルマニウム(Ge)半導体極薄膜2を堆積させた。

合回折パターンの観察を目的としたため電子線は走査せずに固定したままであった。第4図(a)がハローな回折パターンであることから予備堆積Ge層はこの段階ではまだ非晶質であることがわかる。しかし、この膜に十分な量の電子線を照射した第4図(b)でストリークなパターンを示し、膜が原子的に平坦なまま結晶化したことがわかる。この時電子線を照射していなかった領域を観察すると依然としてハローなパターンを示し、第4図(b)の変化は電子線照射によるものであることがわかった。第4図(c)は基板温度を600℃としたときの回折パターンである。このスポット状パターンにより600℃まで加熱すればGeは容易にCaF₂上で結晶化するが、その表面には凹凸があり、Geの凝集が起こっていることが電子線回折パターンからもわかった。そしてこの試料に電子線を照射していると、このスポット状パターンが次第にストリーク状に変化していき第4図(b)よりもストリークな、すなわち結晶性のよい膜になることが分かった。

(B) 上記Ge極薄膜(予備堆積Ge層)2を堆積させた後、極薄膜2を備えた基板1を400℃に保って、第3図に示す加速電圧3 kVの電子線反射回折装置を用い、偏向板5に交流電圧を印加して3 keVのエネルギーを持つ電子線4を、走査しながら基板の極薄膜2の表面に3°の入射角で、電子線照射を行い試料を作製した。照射量は160 μC/cm²であった。図中1-1および1-2はそれぞれ基板1を構成するケイ素(Si)基板および弗化カルシウム(CaF₂)層で、2は予備堆積Ge層、6はスクリーンを示す。上記処理によりCaF₂層1-2上に島状構造でない平坦なGe極薄膜が得られた。

(C) 次に上記試料を600℃の温度に保って分子線エピタキシー(MBE)法により試料の予備堆積Ge層上に通常のGeの薄膜3を堆積し、単結晶成長させた。

第4図(a)と(b)に、4 nmの予備堆積Ge層に基板温度400℃で電子線照射した後の反射中速電子線回折パターン(RMEED)を示す。この場

次に第5図(a)~(d)に予備堆積層膜厚を3 nmとした以外は前記と同様にして、但し比較のため電子線照射領域とともに非照射領域を設けた試料を作製した。これらの試料の照射領域と非照射領域の表面SEM写真をそれぞれ第5図(a)と(b)に、後方散乱(RBS)スペクトルをそれぞれ第5図(c)と(d)に示す。SEM写真より電子線照射領域の表面は極めて平坦であるのに対し、非照射領域は大変荒れていることがわかる。また後方散乱スペクトルにより最小散乱収率(X_{min})は照射領域で8%、非照射領域で16%と大きな改善がみられていることがわかる。

次に結晶性の電子線電流密度と照射量に対する依存性を調べた。照射時の電流密度依存性は第7図よりその値を一析変化させても結晶性は同じであったが、照射量の変化は第6図に示すような結晶性と表面平坦性に著しく影響することがわかった。このことより、電子線照射は照射量の積分効果であり、照射速度に依存する電子線による加熱効果は本質ではないことがわかった。

次に電子線によりGeのノックオン(knock-on)効果、即ち電子線照射のGeへの影響を調べるためにCaF₂面上に電子線を照射した後に予備堆積を行い、先に述べた予備堆積層に電子線を照射した場合とほぼ同じ結果を得た。このことにより電子線は弗化物に照射することが必要であり、Geに照射する効果は重要でないことがわかった。しかし電子線を照射したCaF₂面上に直接MBE成長しても層状成長ではなく島状成長することが示され、電子線照射と予備堆積法を組合せて初めて層状成長を実現できることが明らかになった。

次にCaF₂面上に電子線を照射した後に予備堆積を行い、次いで半導体薄膜を単結晶成長させる方法を実施例2で更に説明する。

実施例2

実施例1の(A)工程におけるGe半導体極薄膜2を堆積する工程と、(B)工程における電子線4を照射する工程の順序を実質的に逆にしてケイ素基板に弗化カルシウム層を設けた基板1に、

問題、あるいは初期に形成された島と島とが合体する際に合体界面に結晶欠陥が入り、成長膜の結晶性が劣化するという問題が解決される。その結果、表面が平坦で、結晶性の良好な単結晶半導体薄膜が絶縁性金属弗化物上に形成される。

また第2の発明の方法によっても初期における半導体薄膜の島状成長が抑えられ、表面が平坦で結晶性の良好な半導体薄膜が、絶縁性金属弗化物上に単結晶成長できるという効果が得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1の発明方法の工程図、

第2図は本発明の第2の発明方法の工程図、

第3図は実施例で用いた電子線反射回折装置の斜視図で、試料に電子線照射を実施する状態を示し、

第4図(a)、(b)および(c)は実施例1の予備堆積Ge層に電子線照射した後の結晶の状態を示す回折パターン、

第5図(a)および(b)は実施例1において予備堆積層膜厚を3nmとした場合の電子線照射領域と非

第2図(a)に示すように該基板を400℃に保って、実施例1に記載した方法で3keVのエネルギーを持つ電子線を照射し、しかる後第2図(b)に示すように厚さ4nmのゲルマニウム極薄膜を堆積し、その後第1図(c)に示すGeの薄膜3を単結晶成長させた。

このようにして得られたものを試料とし、その表面SEM写真を第8図(a)に、RBSスペクトルを第8図(b)に示す。SEM写真より表面は極めて平坦であることがわかる。また、後方散乱スペクトルにより最小散乱収率(X_{min})は照射領域で8%となり、第5図(d)に示した非照射領域の16%と比べて大きく改善されていることがわかる。

(発明の効果)

以上説明してきたように、本発明の第1の発明の方法によると、絶縁性金属弗化物結晶の薄膜あるいは基板に半導体薄膜を単結晶成長させる場合に、初期に半導体膜が島状に成長し、膜厚が厚くなった後にも膜の表面に凹凸が発現するという

照射領域の表面の結晶構造を示すSEM写真、

第5図(c)および(d)は後方散乱スペクトルによるチャネル数と後散乱収率の関係を示すグラフ、

第6図は電子照射量と最小散乱収率の関係を示す線図、

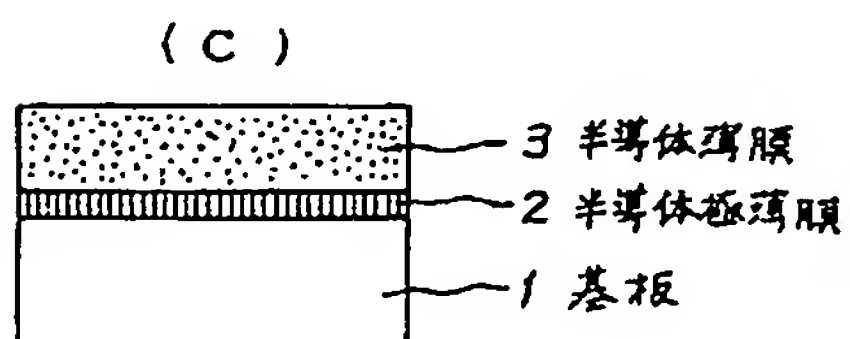
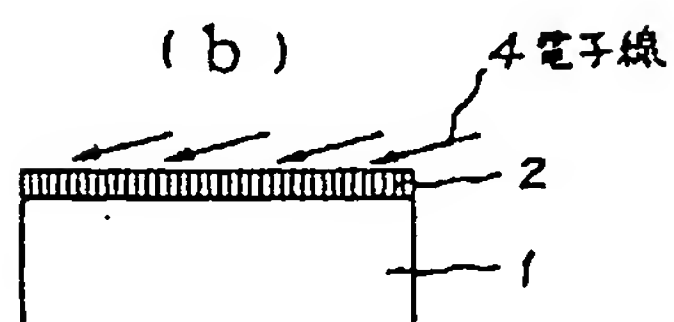
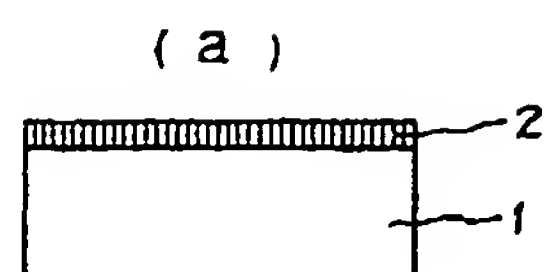
第7図は電子照射量率と最小散乱率の関係を示す線図、

第8図(a)は実施例2で得た試料の面の結晶構造を示すSEM写真、

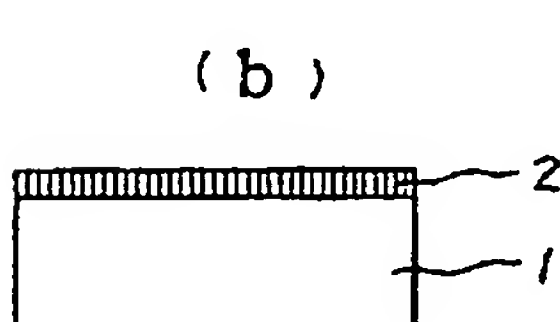
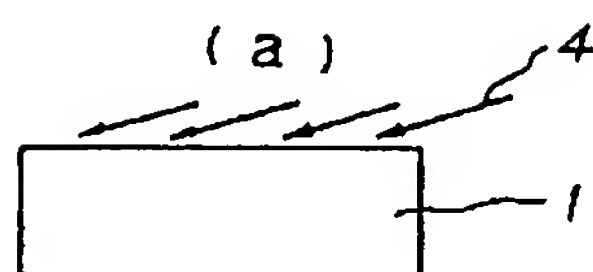
第8図(b)は同じ試料の後方散乱スペクトルによるチャネル数と後散乱収率の関係をグラフで示す。

- | | |
|------------------------|-----------|
| 1…基板 | 1-1…ケイ素基板 |
| 1-2…CaF ₂ 層 | |
| 2…半導体極薄膜 | |
| 3…半導体薄膜 | 4…電子線 |
| 5…偏向板 | 6…スクリー |

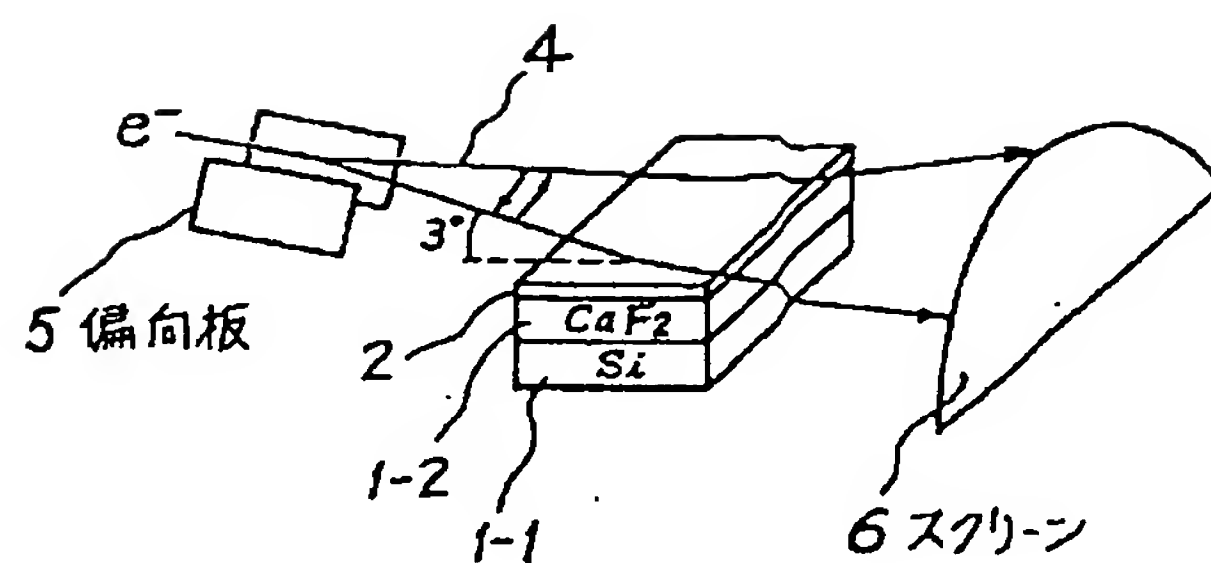
第 1 図



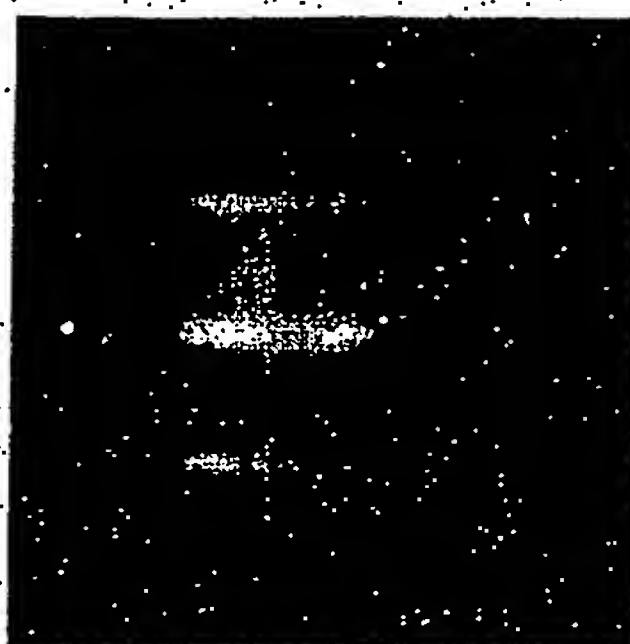
第 2 図



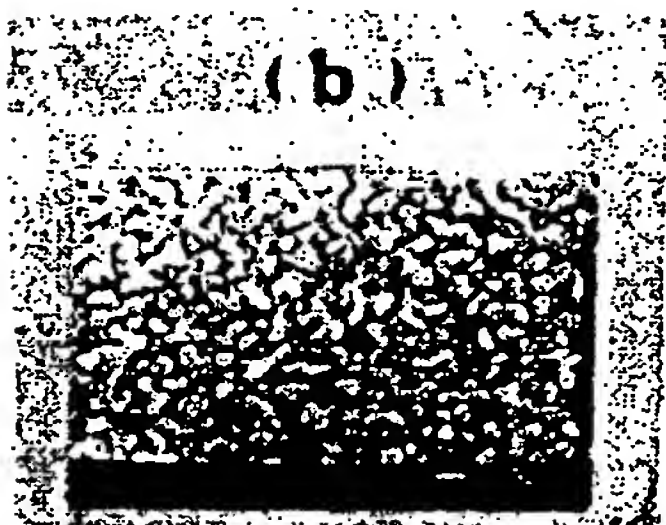
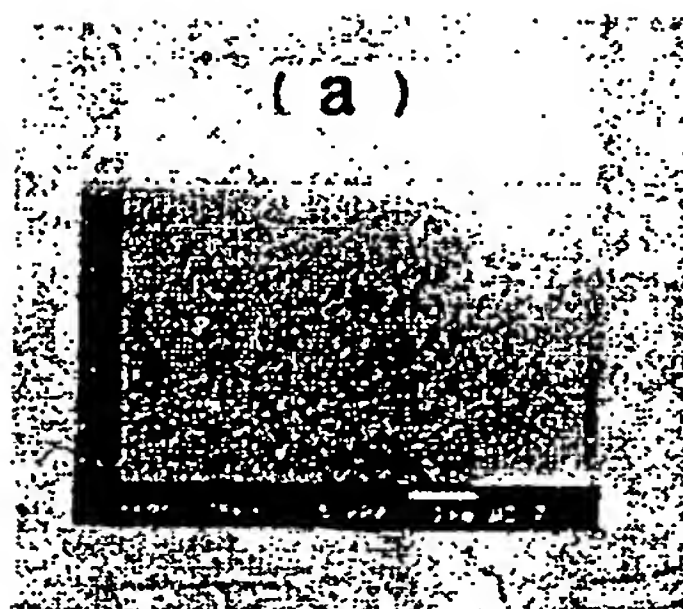
第 3 図



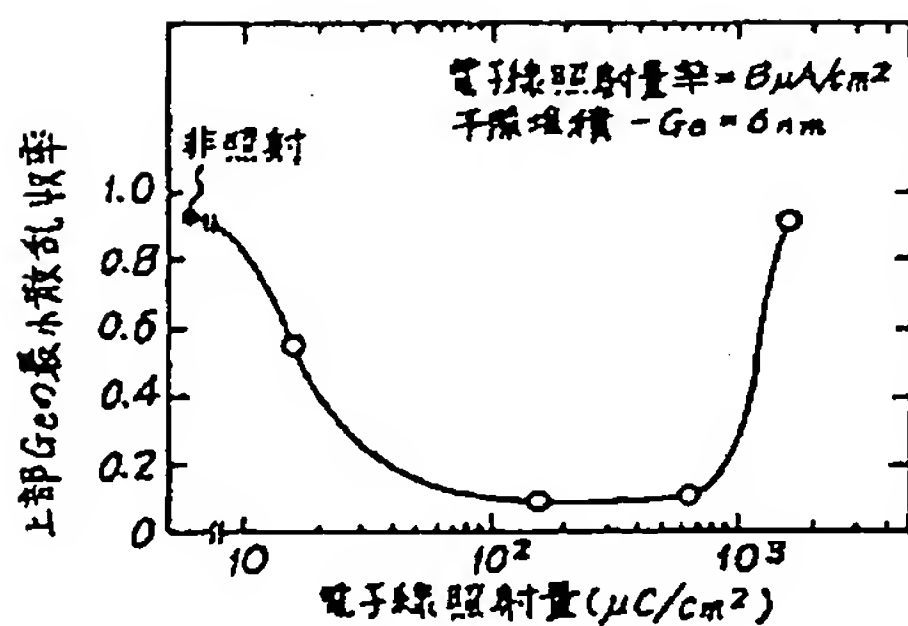
第 4 図



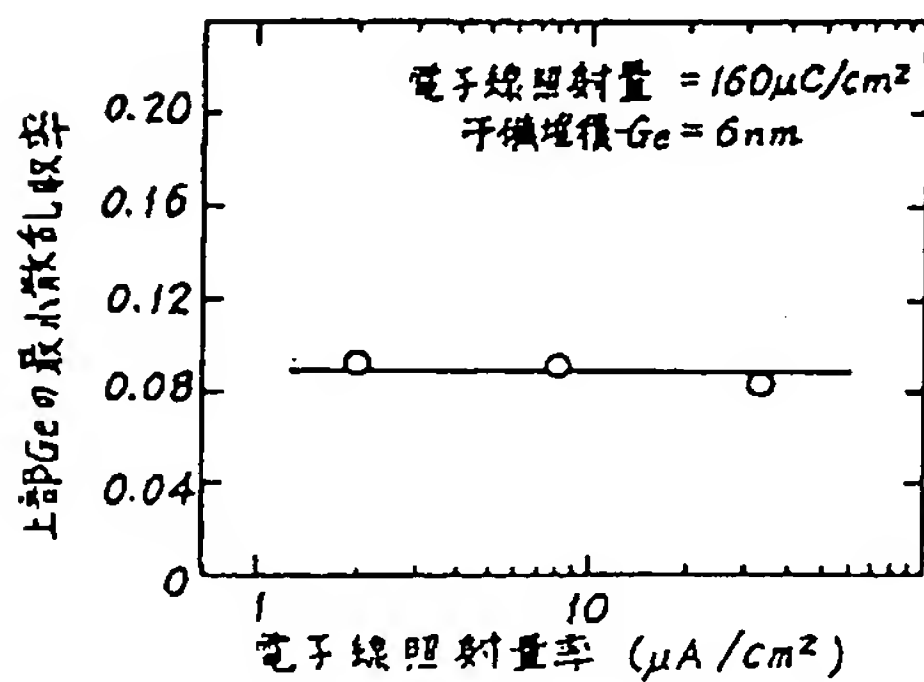
第 5 図



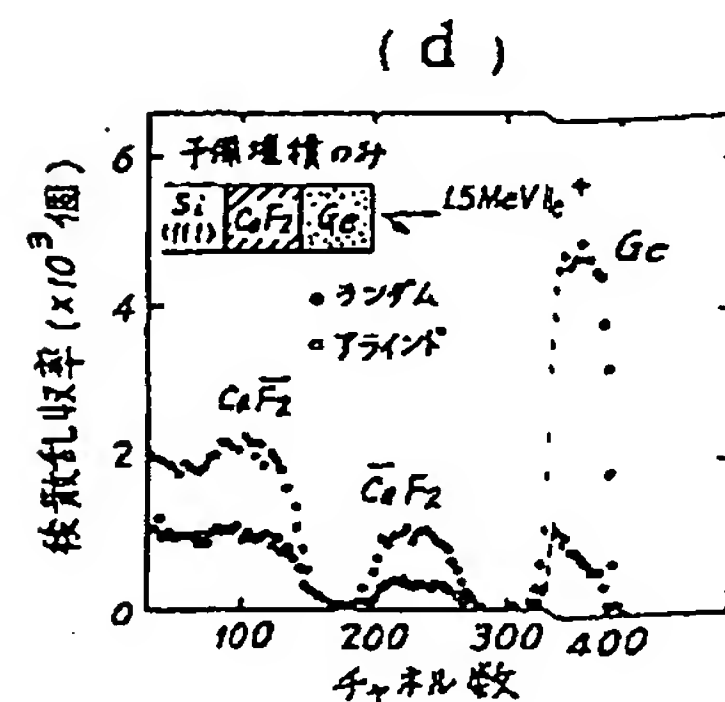
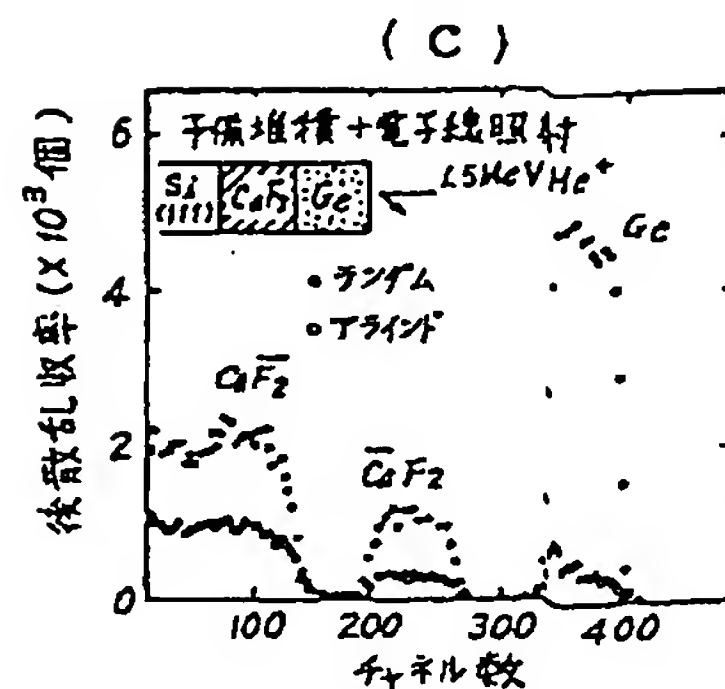
第 6 図



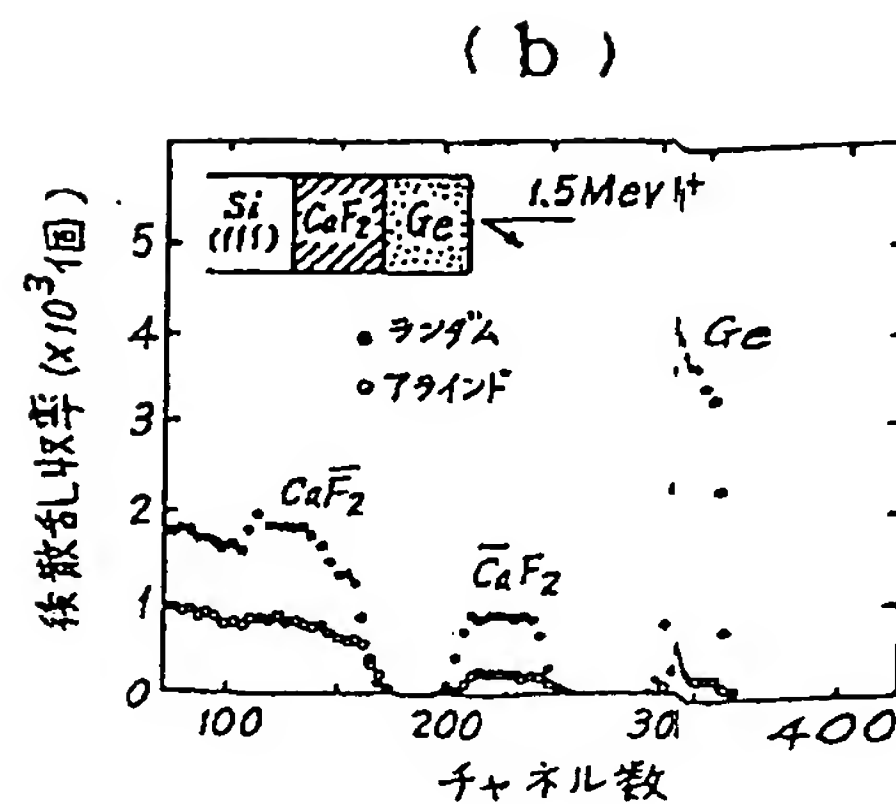
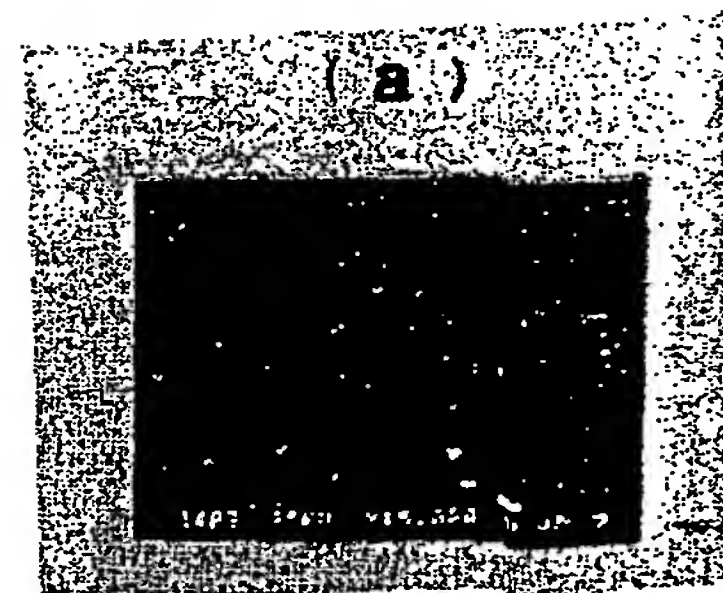
第 7 図



第 5 図



第 8 図



This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.